

平成 21 年 5 月 22 日現在

研究種目：基盤研究 (B)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18360328  
 研究課題名 (和文) 大過冷却相変態を利用した温間ロール圧延による非晶質金属水素分離用高緻密薄膜の創製  
 研究課題名 (英文) Development of thin metallic glassy membrane for hydrogen separation produced by hot-roller pressing in supercooled liquid state  
 研究代表者  
 山浦 真一 (YAMAURA SHIN-ICHI)  
 東北大学・金属材料研究所・准教授  
 研究者番号：50323100

研究成果の概要：本研究では主に、非晶質金属水素分離膜の研究として新規合金の作製と水素透過性の評価、および得られた非晶質金属水素分離膜を用いたメタノール水蒸気改質水素製造を試みた。急冷凝固法を用いて得られた非晶質金属水素分離膜を使用してメタノール水蒸気改質による水素製造を試み、改質ガスから純水素を抽出精製することに成功した。さらに作製した水素分離用新規非晶質合金薄帯を用い、非晶質構造を有する薄帯試料を加熱して過冷却液体状態で多孔質基材と圧着接合させた新しい水素分離複合材料を作製した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	11,900,000	0	11,900,000
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
総計	15,700,000	1,140,000	16,840,000

研究分野：水素エネルギー工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：水素分離、非晶質

## 1. 研究開始当初の背景

燃料電池の普及には、高純度水素の安定供給が欠かせない。燃料電池は不純物による被毒に弱いので、水素製造の最終プロセスとしては透過膜による高純度化が必要不可欠である。現在唯一実用化されている水素透過膜はPd-Ag合金であるが、Pdは高価な貴金属であるため一般普及用途には向いていない。したがって、より安価な非Pd系合金の開発あるいはPd使用量の大幅な低減が今後の金属水素透過膜開発の大きな課題である。水素分離膜の研究開発では、水素透過性が高い材料

の開発と並んで、薄膜化が最重要課題である。水素分離膜の水素透過流量は膜厚に反比例するため、膜厚は薄い方が望ましい。以上をまとめると、高性能な水素分離膜を開発するためには、高い水素透過係数を有する材料を用い、出来るだけ膜厚の薄い膜を作製することがポイントとなる。本研究で作製する非晶質金属合金は急冷凝固法により薄帯状に作製可能であるので、これを多孔質基材に貼り付けることにより強度の高い水素分離複合材料が開発出来ると考えた。

## 2. 研究の目的

本研究では、急冷凝固法を用いて作製した非晶質金属合金を過冷却液体状態になるまで加熱し、多孔質基材に貼り付けることにより強度の高い水素分離複合材料を作製し、その水素透過性を評価する。また併せて、非晶質金属水素分離膜薄帯を用いたメタノール水蒸気改質試験を行い、実際の水素製造への適用を試みる。

## 3. 研究の方法

### (1) 非晶質合金試料の作製

まず所定の組成となるよう秤量した金属素材をアーク熔解炉を用いて熔解し、母合金を作製した。得られた母合金を石英ノズルに詰め、単ロール液体急冷装置にて Ar 減圧雰囲気下で幅 10~20 mm、厚さ約 40  $\mu\text{m}$  の急冷凝固薄帯試料を作製した。作製した薄帯試料のアモルファス相の確認には X 線回折装置 (XRD) を使用した。また、薄帯試料の熱的安定性調査には示差走査熱量計 (DSC) を使い、Ar フロー中および  $\text{H}_2$  雰囲気中で測定を行った。その後、試料の表面をエメリー紙を用いて手動研磨し、RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて試料表面に純 Pd あるいは Ni をコーティングした。コーティング層の厚さはおよそ 0.1  $\mu\text{m}$  であり、薄帯試料の両面についてコーティングを施した。

### (2) 水素透過性の評価

水素透過性の評価には、コーティングを施した薄帯試料を使用した。測定装置の模式図を Fig. 1 に示す。試料は金属製ガスケットに挟み、試料ホルダーにセットした。ロータリーポンプを用いて不活性ガス置換後、真空に引きながら試料ホルダーを赤外線ランプヒーターで加熱した。所定の温度に到達後、

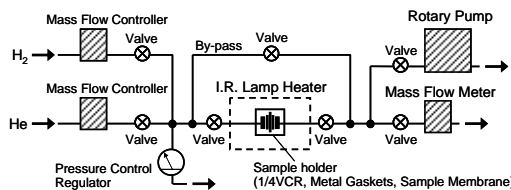


Fig. 1 A schematic diagram of  $\text{H}_2$  permeation measurement apparatus.

試料膜両側に水素を導入し、膜を挟んで下流側を大気圧とし、上流側を加圧して差圧  $\Delta P = 0 \sim 0.2 \text{ MPa}$  程度に保ち、膜を透過した流量を測定し、水素透過性を評価した。

### (3) 過冷却液体状態を利用した温間加工

過冷却液体状態を利用した温間圧延によって非晶質合金-多孔質基材の圧着接合による水素分離複合材の作製を行った。両面に Pd コーティングを施した急冷凝固薄帯を金属多孔質基材と重ね、非晶質合金が過冷却液体状態になる温度領域まで雰囲気制御下で加熱し、加工を行った。Fig. 2 に温間加工法の概略図を示す。

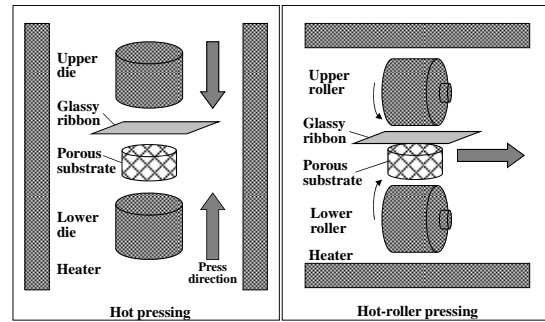


Fig. 2 Schematic illustrations of hot pressing and hot roller pressing.

### (4) メタノール水蒸気改質水素製造試験

メタノール水蒸気改質水素製造試験は触媒を用いてメタノール水蒸気から改質ガス ( $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ ) を生成し、水素分離膜を用いて主成分  $\text{H}_2$  のみを抽出・精製するものである。改質反応器 (兼試料ホルダー) 部分の模式図を Fig. 3 に示す。反応器上流側には銅系触媒を

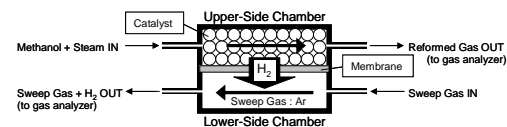
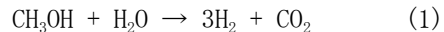


Fig. 3 A schematic illustration of membrane reactor.

充填した。改質ガスは以下の反応によって生成される。



この時、 $\text{CO}_2$  の逆シフト反応により少量の  $\text{CO}$  も生成される。(1)式から分かる通り、この反応では  $\text{CH}_3\text{OH}$  1 モルと  $\text{H}_2\text{O}$  1 モルの混合液を 473~573 K 程度まで加熱し、得られた混合ガスから触媒反応が完全に進行すれば 3 モルの  $\text{H}_2$  と 1 モルの  $\text{CO}_2$  が生成する。反応器下流側は Ar スweepガスを流して水素濃度を低く抑えているため反応器の上流側と下流側には水素分圧差が生じ、分離膜の水素透過の駆動力となる。上流側の改質ガスと下流側の透過ガスのガス成分組成をガスクロマトグラフ装置を用いて分析し、両者を比較した。

## 4. 研究成果

まず広い過冷却液体領域を示す Zr-Al-Ni-Cu系金属ガラス合金を用いて、温間プレス加工によって多孔質基材上に製膜実験を行った。多孔質基材としては主に金属粉末焼結体基材を用いた。金属ガラス薄帯を金属粉末焼結多孔質基材上に乗せて減圧下において加熱し、約 400  $^\circ\text{C}$  で過冷却液体状態となったところで荷重を加え、プレスした。その結果、多孔質基材上に金属ガラス薄帯が良い密着性を示しながら接合された。製膜試料の断面を観察したところ、Fig. 4 に示す通り、多孔質基材表面の凹凸に金属ガラスが入り込み、金属ガラス膜と多孔質基材がアンカー効果による機械的結合状態にあること

が分かった。得られた製膜試料（パラジウム-Zr-Al-Ni-Cu金属ガラス-パラジウム-多孔質基材の積層構造試料）の水素透過性を調べたところ、Pd並みの良好な水素透過性を示した。本方法で作製した試料は基材を用いているため機械的強度も高く、大きな水素圧力をかけることも可能であると考えられる。

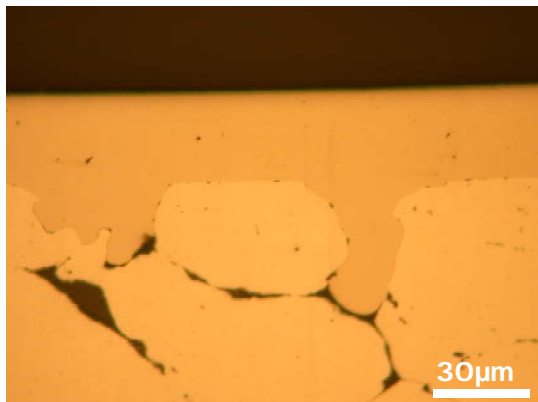


Fig. 4 Cross sectional view of the hot-pressed Zr-Al-Ni-Cu glassy alloy with metal porous substrate.

さらにNi-Nb-Zr三元合金の結晶化温度を引き上げ、より高温で安定して使用できる非晶質金属水素分離膜を作製するため、Ni-Nb-Zr合金に対して高融点金属Taの添加を試みた。その結果、Ta添加量を増やしていくと結晶化温度が上昇し、非晶質（アモルファス）合金の熱的安定性が向上することが分かった。しかしながら、Ta添加量の増加は水素透過性の向上にはつながらず、本合金（Ni-Nb-Zr-Ta）系の場合は、熱的安定性向上の目的でTa量を、水素透過性向上の目的でZr量のコントロールが重要であることが分かった。

また、基材に追加工を施し、枠型に内側をくり抜き、金属ガラス薄膜が枠型に貼り付いて枠の内側には金属ガラスが単独で残る様にした。これはモジュール化を想定した金属ガラス-異種材料（この場合は金属多孔質材）の接合を兼ねたものである。実験の結果、金属ガラスが金属多孔質材と良い密着性を示しながら接合された。この製膜試料にパラジウムコーティングを施し、パラジウム-金属ガラス-パラジウムの膜について水素透過性を調べたところ、水素透過実験でも良好な水素透過性が認められた。これにより本方法が水素分離金属ガラスの多孔質基材上への製膜のみならず、新しい接合技術としても可能性があることが分かった。

さらに、本研究で作製している水素分離用金属薄膜の適用例としてメタノール水蒸気改質水素製造を想定し、Ni-Nb-Zr合金薄帯の適用によるメタノール水蒸気改質水素製造実験を行った。触媒は銅系触媒を用い、抽出ガス成分の分析にはガスクロマトグラフを用いた

。その結果、Fig. 5に示す通り、本研究で開発しているNi-Nb-Zr系アモルファス・金属ガラス合金薄帯を用いて高純度水素の抽出・製造に成功し、本合金系が水素分離膜として実際に使用可能であることが分かった。

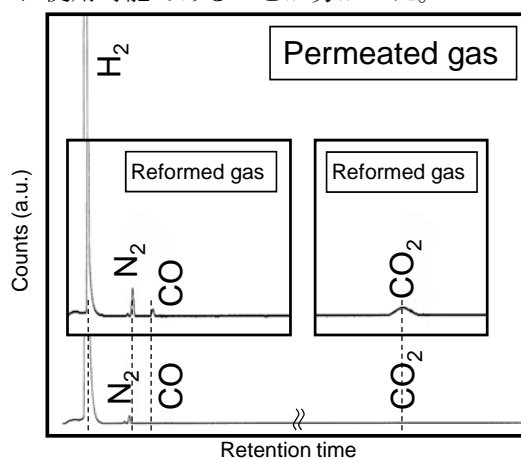


Fig. 5 Gas-chromatogram of reformed and permeated gases.

さらに本研究では、金属ガラス水素分離膜の表面コーティング材についても注目し、Ni-Nb-Ta-Zr-Co水素分離膜に対する表面コーティング種の影響を調べる目的で、PdおよびNiによる表面コーティングを行い、その水素透過性を比較した。その結果、Fig. 6に示す通り、膜の両面ともPdコーティングを施した試料（PP）と両面ともNiコーティングを施した試料（NN）を比較すると、Pdコーティングを施した試料の方が水素透過係数はおよそ一桁高い結果となった。これはNiはPdと同程度の水素解離活性があると思われるが、Ni表面層中の水素濃度がPdほど上昇せず分離膜内に大きな水素濃度勾配がつかないことが原因の一つと考えられる。また、膜の上流側と下流側とにそれぞれ異なる元素のコーティングを施した場合の各試料（PN, NP）の水素

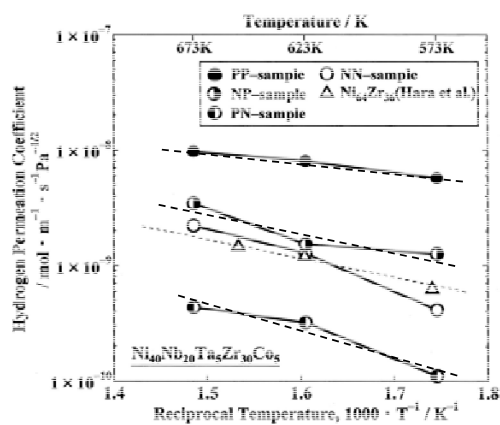


Fig. 6 Arrhenius plot of hydrogen permeability of the Pd, Ni-coated samples.

透過係数の比較から、水素透過に対して表面コーティング材料の特性として最も重要なものは表面からの吸着→脱離エネルギーであり、脱離エネルギーが出来るだけ小さいコーティング材料が水素透過性の向上に有効であると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① 山浦真一、木村久道、井上明久、新保洋一郎、西田元紀、上宮成之、急冷凝固 Ni-Nb-Ta-Zr-Coアモルファス合金の水素透過性とメタノール水蒸気改質による水素製造への適用、材料、57、1031-1035、2008、査読有
- ② S. Yamaura, S. Uemiya, H.M. Kimura and A. Inoue, Hydrogen Production by Methanol Steam Reforming using Amorphous Metal Membranes, Materials Science Forum, 561-565, 1319-1322, 2007, 査読有
- ③ S. Yamaura, H.M. Kimura and A. Inoue, Supercooled Liquid Bonding of Metallic Glasses by Hot-Pressing, Materials Transactions, 48, 273-276, 2007, 査読有

[学会発表] (計4件)

- ① S. Yamaura, W. Zhang, A. Inoue, Hydrogen Permeation of Melt-Spun Metallic Glassy Alloy Membrane and its Application to Hydrogen Production by Methanol Steam Reforming, The IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008), 12 December, 2008, Nagoya, Japan
- ② 山浦真一、木村久道、井上明久、Ni-Nb-Zr系アモルファス合金の水素透過性に対する表面コーティングの影響、日本金属学会、2008年9月24日、熊本大学
- ③ S. Yamaura, S. Uemiya, H.M. Kimura and A. Inoue, Hydrogen Production by Methanol Steam Reforming using Amorphous Metal Membranes, The 6th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM-6), 7 November, 2007, Jeju, Korea
- ④ 山浦真一、上宮成之、木村久道、井上明久、Ni-Nb-Zr系アモルファス合金水素分離膜のメタノール水蒸気改質への適用、日本金属学会、2007年9月20日、岐阜大学

[図書] (計1件)

- ① 山浦真一、株式会社テクノシステム、「新

機能材料 金属ガラスの基礎と産業への応用」第2編第5章第1節1「水素透過膜」、2009、537-544

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

山浦 真一 (YAMAURA SHIN-ICHI)  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号：50323100

##### (2) 研究分担者

木村 久道 (KIMURA HISAMICHI)  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号：00161571  
井上 明久 (INOUE AKIHISA)  
東北大学・総長  
研究者番号：10108566